

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the application of: **Kazutoshi HARAGUCHI**

Serial No.: **09/864,184**

Group Art Unit: **1714**

Filed: **May 25, 2001**

For: **ORGANIC/INORGANIC HYBRID HYDROGEL AND MANUFACTURING METHOD THEREOF**

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119

Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Date: October 9, 2001

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application is hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed:

**JAPANESE APPLICATION NO. 2000-158276, Filed May 29, 2000**

In support of this claim, the requisite certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicant has complied with the requirements of 35 U.S.C. 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of a said document. In the event that any fees are due in connection with this paper, please charge our Deposit Account No. 01-2340.

Respectfully submitted,

ARMSTRONG, WESTERMAN, HATTORI,  
McLELAND & NAUGHTON, LLP

Donald W. Hanson  
Attorney for Applicant  
Reg. No. 27,133

Atty. Docket No. 010676  
1725 K Street, N.W., Suite 1000  
Washington, DC 20006  
Tel: (202) 659-2930  
Fax: (202) 887-0357  
DWH/ll

#3

RECEIVED  
OCT 12 2001  
TC 1700



日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 5月29日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-158276

出 願 人

Applicant(s):

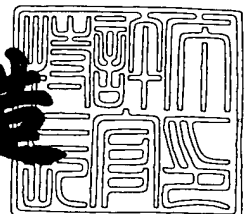
財団法人川村理化学研究所

RECEIVED  
OCT 12 2001  
TC 1700

2001年 5月25日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3045330

【書類名】 特許願

【整理番号】 00RPA004

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L101/14

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県千葉市稲毛区長沼原町317-1-4-901

    【氏名】 原口 和敏

【特許出願人】

    【識別番号】 000173751

    【氏名又は名称】 財団法人川村理化学研究所

【代理人】

    【識別番号】 100088764

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 高橋 勝利

    【電話番号】 03-5203-7758

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 005795

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

    【包括委任状番号】 9902076

【ブルーフの要否】 要

RECEIVED  
OCT 12 2007  
TC 1700

【書類名】 明細書

【発明の名称】 有機・無機複合ヒドロゲル及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 水溶性有機高分子と、(B) 水中に均一分散可能な水膨潤性粘土鉱物と、(C) 水との三成分を含み、(A) と (B) からなる三次元網目の中に (C) が包含されている有機・無機複合ヒドロゲル。

【請求項 2】 (B) 水中に均一分散可能な水膨潤性粘土鉱物／(A) 水溶性有機高分子の重量比が 0.01～10 である請求項 1 に記載の有機・無機複合ヒドロゲル。

【請求項 3】 (A) 水溶性有機高分子が、アクリルアミド誘導体及び／又はメタクリルアミド誘導体を重合して得られる有機高分子である請求項 1 又は 2 に記載の有機・無機複合ヒドロゲル。

【請求項 4】 低温側で透明及び／又は体積膨潤状態、高温側で不透明及び／又は体積収縮状態に可逆的に変化する臨界温度 ( $T_c$ ) を有することを特徴とする請求項 1～3 のいずれか一つに記載の有機・無機複合ヒドロゲル。

【請求項 5】 水中における臨界温度前後のヒドロゲルの体積比が 10 以上であることを特徴とする請求項 4 に記載の有機・無機複合ヒドロゲル。

【請求項 6】  $\{C / (A + B)\} \times 100$  で定義される水含有率が 600～1000 重量%、初期断面積が  $0.237 \text{ cm}^2$  であるヒドロゲルを用いて測定した、引っ張り破断荷重が 0.1 N 以上、引っ張り破断伸びが 100% 以上、引っ張り伸び 100% での荷重が 0.01 N 以上であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか一つに記載の有機・無機複合ヒドロゲル。

【請求項 7】 (A') 水溶性有機高分子 (A) のモノマーと、(B) 水中に均一分散可能な水膨潤性粘土鉱物と、(C) 水とを含む均一溶液を調製し、(B) の共存下に (A') の重合を行わせることを特徴とする、有機・無機複合ヒドロゲルの製造方法。

【請求項 8】 (B) 水中に均一分散可能な水膨潤性粘土鉱物／(A) 水溶性有機高分子 = 0.01～10 (重量比) の組成を有する請求項 7 に記載の有機・無機複合ヒドロゲルの製造方法。

【請求項 9】 (A) 水溶性有機高分子が、アクリルアミド誘導体及び／又はメタクリルアミド誘導体を重合して得られる有機高分子である請求項 7 又は 8 に記載の有機・無機複合ヒドロゲルの製造方法。

【請求項 10】 得られる有機・無機複合ヒドロゲルが低温側で透明及び／又は体積膨潤状態、高温側で不透明及び／又は体積収縮状態に可逆的に変化する臨界温度 ( $T_c$ ) を有することを特徴とする請求項 7～9 のいずれか一つに記載の有機・無機複合ヒドロゲルの製造方法。

【請求項 11】 得られる有機・無機複合ヒドロゲルの水中における臨界温度前後のヒドロゲルの体積比が 10 以上であることを特徴とする請求項 7～9 のいずれか一つに記載の有機・無機複合ヒドロゲルの製造方法。

【請求項 12】  $\{C / (A + B)\} \times 100$  で定義される水含有率が 600～1000 重量%、初期断面積が  $0.237 \text{ cm}^2$  であるヒドロゲルを用いて測定した、引っ張り破断荷重が 0.1 N 以上、引っ張り破断伸びが 100% 以上、引っ張り伸び 100% での荷重が 0.01 N 以上である請求項 7～9 のいずれか一つに記載の有機・無機複合ヒドロゲルの製造方法。

【請求項 13】 請求項 1～6 のいずれか一つに記載の有機・無機複合ヒドロゲルから水分を除去して得られる有機・無機複合ヒドロゲル乾燥体。

【請求項 14】 請求項 1～6 のいずれか一つに記載の有機・無機複合ヒドロゲルから水分を除去することを特徴とする、有機・無機複合ヒドロゲル乾燥体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、水溶性有機高分子と水中に均一分散可能な水膨潤性粘土鉱物と水との三成分を含み、水溶性有機高分子と水膨潤性粘土鉱物からなる三次元網目の中に水が包含されている有機・無機複合ヒドロゲル、その乾燥体、及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

ゲルは液体と固体の中間の性質を有するもので、有機高分子などの三次元網目（ネットワーク）の中に溶媒を安定的に取り込んだものである。特に、溶媒として水を用いたゲル（以下、ヒドロゲルと呼ぶ）は生体において重要な構成素材であり、これまで食品・包装、衛生用品、化粧品などの医薬・医療・食品分野の他、農業、土木、工業分野においても広く利用されている（例えば、長田義仁、梶原莞爾編“ゲルハンドブック”、株式会社エヌ・ティー・エス、1997年）。

## 【0003】

ヒドロゲルは少なくとも2種の構成成分を含んでいる。即ち、種々の方式で橋架けされた三次元網目と水である。三次元網目構成成分としては、有機化合物又は無機物のいずれもが可能である。例えば、有機化合物のヒドロゲルでは、有機高分子又は有機分子が共有結合、水素結合、イオン結合、疎水結合などにより架橋するか、又は物理的絡み合いや微結晶などを架橋点として三次元網目を形成している。

## 【0004】

具体的には、疎水結合により架橋が形成される卵白アルブミンや血清アルブミン、ヘリックス形成によるゼラチンやアガロース、アルカリ土類金属イオンとの配位結合により架橋を形成するポリアクリル酸やポリスチレンスルホン酸、イオン結合により架橋する2種の高分子（ポリカチオンとポリアニオン）複合系、水素結合で架橋される完全けん化ポリビニルアルコール等のほか、熱、放射線、光、プラズマを照射したり、有機架橋剤添加により、有機高分子間に共有結合による架橋を形成させたものが多く知られている。

## 【0005】

一方、無機物としては、金属アルコキシドの加水分解重縮合（いわゆるゾル-ゲル反応）により調製される金属酸化物や層間にカチオンを有する層状粘土鉱物が知られており、イオン相互作用などによる微粒子の凝集により三次元網目を形成し、無機物と水からなるゲルが調製される。

## 【0006】

無機物のヒドロゲルは強度や伸びが小さく脆い性質を有しているため、単独のヒドロゲル材料として用いられることは少ない。これに対して有機化合物、特に

共有結合などによる有機高分子の三次元網目と水からなるヒドロゲルは力学物性が無機物ヒドロゲルより良好であることや、有機高分子の持つ特性をヒドロゲル中で発揮できる可能性を有することから、ソフトマテリアルや機能性ゲル材料として幅広い産業分野で用途開拓が進められている。

【0007】

このような有機架橋ヒドロゲルの有用性を拡大させる為に、均一性、透明性、力学物性などを更に向上させたり、ヒドロゲル中で有機高分子の特性をより効果的に発現させる新しいヒドロゲルの開発が望まれている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明が解決しようとする課題は、均一性、透明性、力学物性や膨潤・収縮特性等の優れた機能性を有する新規な有機・無機複合ヒドロゲル、その製造方法及び該ヒドロゲルから水分を除去して得られる有機・無機複合ヒドロゲル乾燥体を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究に取り組んだ結果、水溶性有機高分子と水膨潤性の粘土鉱物と水とを必須成分とし、有機高分子と粘土鉱物が分子レベルで複合化された三次元網目の中に水を取り込むヒドロゲルを形成することにより、優れた特性を有する、有機高分子と無機成分と水とを含む新規なヒドロゲル（以下、有機・無機複合ヒドロゲルと呼ぶ）が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】

即ち本発明は、

(1) (A) 水溶性有機高分子と、(B) 水中に均一分散可能な水膨潤性粘土鉱物と、(C) 水との三成分を含み、(A) と (B) からなる三次元網目の中に (C) が包含されている有機・無機複合ヒドロゲルと、

【0011】

(2) (B) 水中に均一分散可能な水膨潤性粘土鉱物／(A) 水溶性有機高分子

の重量比が0.01～10である(1)に記載の有機・無機複合ヒドロゲルと、  
【0012】

(3) (A) 水溶性有機高分子が、アクリルアミド誘導体及び／又はメタクリルアミド誘導体を重合して得られる有機高分子である(1)又は(2)に記載の有機・無機複合ヒドロゲルと、

【0013】

(4) 低温側で透明及び／又は体積膨潤状態、高温側で不透明及び／又は体積収縮状態に可逆的に変化する臨界温度( $T_c$ )を有することを特徴とする上記の(1)～(3)のいずれか一つに記載の有機・無機複合ヒドロゲルと、

【0014】

(5) 水中における臨界温度前後のヒドロゲルの体積比が10以上であることを特徴とする(4)に記載の有機・無機複合ヒドロゲルと、

【0015】

(6)  $\{C / (A+B)\} \times 100$ で定義される水含有率が600～1000重量%、初期断面積が $0.237 \text{ cm}^2$ であるヒドロゲルを用いて測定した、引っ張り破断荷重が0.1N以上、引っ張り破断伸びが100%以上、引っ張り伸び100%での荷重が0.01N以上であることを特徴とする上記の(1)～(5)のいずれか一つに記載の有機・無機複合ヒドロゲルと、

【0016】

(7) (A') 水溶性有機高分子(A)のモノマーと、(B)水中に均一分散可能な水膨潤性粘土鉱物と、(C)水とを含む均一溶液を調製し、(B)の共存下に(A')の重合を行わせることを特徴とする、有機・無機複合ヒドロゲルの製造方法と、

【0017】

(8) (B) 水中に均一分散可能な水膨潤性粘土鉱物／(A) 水溶性有機高分子＝0.01～10(重量比)の組成を有する(7)に記載の有機・無機複合ヒドロゲルの製造方法と、

【0018】

(9) (A) 水溶性有機高分子が、アクリルアミド誘導体及び／又はメタクリル



アミド誘導体を重合して得られる有機高分子である（７）又は（８）に記載の有機・無機複合ヒドロゲルの製造方法と、

【0019】

（１０）得られる有機・無機複合ヒドロゲルが低温側で透明及び／又は体積膨潤状態、高温側で不透明及び／又は体積収縮状態に可逆的に変化する臨界温度（ $T_c$ ）を有することを特徴とする上記の（７）～（９）のいずれか一つに記載の有機・無機複合ヒドロゲルの製造方法と、

【0020】

（１１）得られる有機・無機複合ヒドロゲルの水中における臨界温度前後のヒドロゲルの体積比が１０以上であることを特徴とする上記の（７）～（９）のいずれか一つに記載の有機・無機複合ヒドロゲルの製造方法と、

【0021】

（１２） $\{C / (A + B)\} \times 100$ で定義される水含有率が６００～１０００重量％、初期断面積が $0.237 \text{ cm}^2$ であるヒドロゲルを用いて測定した、引っ張り破断荷重が $0.1 \text{ N}$ 以上、引っ張り破断伸びが１００％以上、引っ張り伸び１００％での荷重が $0.01 \text{ N}$ 以上である上記の（７）～（９）のいずれか一つに記載の有機・無機複合ヒドロゲルの製造方法と、

【0022】

（１３）上記の（１）～（６）のいずれか一つに記載の有機・無機複合ヒドロゲルから水分を除去して得られる有機・無機複合ヒドロゲル乾燥体と、

【0023】

（１４）上記の（１）～（６）のいずれか一つに記載の有機・無機複合ヒドロゲルから水分を除去することを特徴とする、有機・無機複合ヒドロゲル乾燥体の製造方法とを含むものである。

【0024】

【発明の実施の形態】

本発明に用いる有機高分子は、水溶性有機高分子であることが必須である。本発明に用いられる水溶性有機高分子（Ａ）としては、分散した水膨潤性の粘土鉱物（Ｂ）と相互作用を有するものが好ましく、例えば（Ｂ）と水素結合、イオン

結合、配位結合、共有結合などを形成できる官能基を有するものが好ましい。

【0025】

これらの官能基を有する有機高分子としては、具体的には、アミド基、アミノ基、水酸基、テトラメチルアンモニウム基、シラノール基、エポキシ基などを有する有機高分子が挙げられる。更に本発明に用いる有機高分子(A)としては、機能性を有しているものが特に好ましく、例えば、水溶液中でのポリマー物性(親水性と疎水性)がLCST(下限臨界共溶温度、Lower Critical Solution Temperature)前後のわずかな温度変化により大きく変化する特性をもつ有機高分子などが挙げられる。

【0026】

有機高分子(A)の具体例として、N-置換アクリルアミド誘導体、N,N-ジ置換アクリルアミド誘導体、N-置換メタクリルアミド誘導体、N,N-ジ置換メタクリルアミド誘導体の中から選択される一つ又は複数を重合して得られるアクリルアミド誘導体が挙げられる。

【0027】

かかる高分子としては、ポリ(アクリルアミド)、ポリ(N-メチルアクリルアミド)、ポリ(N-エチルアクリルアミド)、ポリ(N-シクロプロピルアクリルアミド)、ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)、ポリ(メタクリルアミド)、ポリ(N-メチルメタクリルアミド)、ポリ(N-シクロプロピルメタクリルアミド)、ポリ(N-イソプロピルメタクリルアミド)、

【0028】

ポリ(N,N-ジメチルアクリルアミド)、ポリ(N-メチル-N-エチルアクリルアミド)、ポリ(N-メチル-N-イソプロピルアクリルアミド)、ポリ(N-メチル-N-n-プロピルアクリルアミド)、ポリ(N,N-ジエチルアクリルアミド)、ポリ(N-アクリロイルピロリジン)、ポリ(N-アクリロイルピペリジン)、ポリ(N-アクリロイルメチルホモピペラジン)、ポリ(N-アクリロイルメチルピペラジン)等が例示される。

【0029】

本発明に用いられる有機高分子としては、水に溶解するもののほか、水に膨潤

する性質の有機高分子も含まれる。なおかかる水溶解性や水膨潤性は特定の高分子濃度、温度、圧力条件下や他の添加成分共存下などで達成されるものであっても良い。

#### 【0030】

本発明でいう（B）水膨潤性粘土鉱物は、特に水中で分子状又はそれに近いレベルで均一分散可能な層状粘土鉱物であることが好ましい。例えば、水膨潤性スメクタイトや水膨潤性雲母などが用いられ、具体的には、ナトリウムを層間イオンとして含むヘクトライト、モンモリロナイト、サポナイト、合成雲母などが挙げられる。

#### 【0031】

また本発明においては、（A）と（B）からなる三次元網目の中に（C）水が取り込まれている構造が形成されていることが必須である。即ち、（A）と（B）とが水中で分子レベルで複合化し、（A）が（B）により橋架けされたか、又は（B）が（A）により橋架けされた状態を含む、（A）と（B）からなる三次元的に架橋されたものが水を含んで水中で形成されていることを特徴とする。

#### 【0032】

例えば、比較例5～8に示すように、（A）と（B）の各々の水溶液を混合するなどして、（A）と（B）からなる分子レベルでの三次元網目を（C）水を含んだ状態で形成させなかった場合は、たとえ、本発明と同一の成分組成からなる場合でも、本発明の有機・無機複合ヒドロゲルは得られない。

#### 【0033】

本発明の有機・無機複合ヒドロゲルの有機高分子（A）と粘土鉱物（B）との比率は、（A）と（B）とからなる三次元網目を有する有機・無機ヒドロゲルが調製されれば良く特に限定されないが、ヒドロゲル合成の容易さや均一性の点からは、好ましくは $B/A$ の重量比が0.01～10、より好ましくは0.03～2.0、特に好ましくは0.1～1.0が用いられる。

#### 【0034】

一方、（A+B）に対する（C）水の比率は、重合過程での水量調整、もしくはその後の膨潤や乾燥により、目的に応じて広い範囲から任意に設定できる。本

発明で得られる有機・無機複合ヒドロゲルに含まれる水の最大量、即ち、最大膨潤時の（C）量は、AやBの成分の種類及び比率、また温度やpHなどの環境条件などにより大きく異なる。

#### 【0035】

一般にはA/Bが小さいほど、また温度が高いほどCの最大量は小さくなる。Cの最大量は有機・無機複合ヒドロゲルを過剰の水の中に長時間保持することにより測定される。例えば、ある水含有率で合成した有機・無機複合ヒドロゲルを同じ温度に設定された過剰な水の中に保持すると、ヒドロゲル中に水が取り込まれ最終的に平衡膨潤（最大膨潤）へ達する。

#### 【0036】

従って、過剰水中に浸漬したヒドロゲルを時々取り出して重量測定することにより、ヒドロゲルの膨潤の時間依存性や平衡膨潤時の水含有率を知ることができる。平衡膨潤時の水含有率  $\left[ \{ C_{max} / (A + B) \} \times 100 \right]$  は上で述べたようにA、Bの成分種や組成により、また温度、pH、塩濃度などの環境条件により異なり、例えば100重量%以下の低い値から100000重量%以上の高い値までが可能である。

#### 【0037】

本発明で得られる有機・無機複合ヒドロゲルには、低温側で透明及び／又は膨潤状態、高温側で不透明及び／又は体積収縮状態となる臨界温度（ $T_c$ ）を有し、 $T_c$ を境にした上下の温度変化により透明性や体積を可逆的に変化できる特徴を有するものが含まれる。

#### 【0038】

このような有機・無機複合ヒドロゲルは、有機高分子として水溶液中でLCST（下限臨界共溶温度）を示す有機高分子を用いて調製できる。有機・無機複合ヒドロゲルの $T_c$ は有機高分子のLCSTと同じ温度か変化する場合がある。

#### 【0039】

本発明で得られる有機・無機複合ヒドロゲルは、有機架橋剤を重合時に添加して得られる有機高分子架橋物のヒドロゲル（以下有機架橋ヒドロゲルと呼ぶことがある）と比べて、優れた力学物性、高い透明性、 $T_c$ 前後での膨張時と収縮時

での高い体積比や透明性の変化などの特徴の一部又は全部をあわせもつものが含まれる。

#### 【0040】

例えば、有機架橋ヒドロゲルでは、架橋剤濃度を上げ架橋密度を大きくすると、架橋が不均一になり、透明性が失われる場合がある（比較例4、及び、T. Tanaka、Scientific American、244巻、110～123頁、1981年）のに対し、同じ有機高分子を用いた、本発明の有機・無機複合ヒドロゲルでは、均一性は失われず、高い透明性を示すことができる。

#### 【0041】

また本発明における有機・無機複合ヒドロゲルはT<sub>c</sub>での明確な転移特性を保持するため、図1に示すように、架橋密度の比較的高い有機架橋ヒドロゲル（比較例4）がT<sub>c</sub>前後で透明性変化が殆ど無いのに対して、それ以上の力学物性を有し、且つT<sub>c</sub>前後で高い透明性変化を可逆的に示す（実施例1）。

#### 【0042】

更に、T<sub>c</sub>前後でのヒドロゲルの膨潤、収縮についても、図2に示すように有機・無機複合ヒドロゲル（実施例1）は有機架橋ヒドロゲル（比較例4）と比べて、膨潤時と収縮時での体積比が高い特徴を有する。本発明の有機・無機複合ヒドロゲルの膨潤時と収縮時での体積比は、目的に応じて設定することができ、特に限定されないが、好ましくは10以上、より好ましくは20以上のものが用いられる。

#### 【0043】

本発明の有機・無機複合ヒドロゲルには、強度、伸び、タフネスなどの優れた力学物性をもつものが含まれる。有機・無機複合ヒドロゲルの力学物性は、ヒドロゲルの水含有率により異なるため、本発明の有機・無機複合ヒドロゲルの力学物性は、一定範囲内の水含有率をもつヒドロゲル、具体的には  $\{C / (A + B)\} \times 100 = 600 \sim 1000$ 、即ち、水（C）を有機＋無機成分（A+B）に対して600～1000重量%含むヒドロゲルを用いて試験した力学物性値で表す。

#### 【0044】

更に、本発明における有機・無機複合ヒドロゲルは破断伸びが大きく、断面積が試験途中で変化するため、試験開始時のヒドロゲルの断面積（初期断面積）を  $0.237 \text{ cm}^2$ （半径  $0.275 \text{ cm}$  の円に相当）にしたものを試験材料として用いることを規定した。

## 【0045】

本発明の有機・無機複合ヒドロゲルは上記の水含有率と初期断面積、即ち、 $\{C/(A+B)\} \times 100$  で定義される水含有率が  $600 \sim 1000$  重量%、初期断面積が  $0.237 \text{ cm}^2$  であるヒドロゲルを用いて測定した、引っ張り破断荷重が  $0.1 \text{ N}$  以上、より好ましくは  $0.5 \text{ N}$  以上、特に好ましくは  $1 \text{ N}$  以上であるものが含まれる。

## 【0046】

また本発明の有機・無機複合ヒドロゲルは上記の水含有率と初期断面積のヒドロゲルを用いて測定した、引っ張り破断伸びが  $100\%$  以上、より好ましくは  $200\%$  以上、特に好ましくは  $300\%$  以上であること、更に引っ張り伸び  $100\%$  での荷重が  $0.01 \text{ N}$  以上、より好ましくは  $0.05 \text{ N}$  以上であること、特に好ましくは  $0.1 \text{ N}$  以上である特徴を有するものが含まれる。

## 【0047】

これに対して比較例3や比較例4に示した有機架橋ヒドロゲルは、本発明における有機・無機複合ヒドロゲルと比べて極めて弱く、引っ張り試験のチャックへの装着が出来ないほど脆いものであった。本発明では透明性、Tc前後での透明性変化、及び優れた力学物性を併せ持つことを特徴とするものが含まれる。

## 【0048】

本発明における有機・無機複合ヒドロゲルは、有機高分子と粘土鉱物からなる3次元網目が形成される必要があり、以下の方法で製造できる。(A)のモノマー(A')と粘土鉱物(B)と水(C)を含む均一溶液を調製後、(B)の共存下に(A')の重合を行わせる。これにより(A)と(B)との微細な複合化が達成され、三次元網目形成によりゲル化した有機・無機複合ヒドロゲルが得られる。

## 【0049】

(A') の重合のために、初期溶液中に重合開始剤や触媒を含ませることが好ましい。より好ましくは水分散性を有し、系全体に均一に含まれるものが用いられる。重合開始剤としては水溶性の過酸化物質、例えばペルオキシ二硫酸カリウムやペルオキシ二硫酸アンモニウム、水溶性のアゾ化合物、例えばVA-044、V-50、V-501（いずれも和光純薬工業株式会社製）の他、ポリエチレンオキシド鎖を有する水溶性のラジカル開始剤などが例示される。

#### 【0050】

一方、触媒としては、N, N, N', N' -テトラメチルエチレンジアミンなどの3級アミン化合物が好ましく用いられる。

重合温度は、重合触媒や開始剤の種類に合わせて0℃～100℃の範囲で設定できる。重合時間も重合条件によって任意に変化させられる。また系全体で均一に重合を行わせるために、例えば重合開始剤と(A')と(B)と水からなる均一溶液を調製した後、水に溶かした重合触媒を添加する方法をとるなどの工夫を行うこと、またラジカル重合を促進する為に系中の酸素を減少せしめることは有効である。

#### 【0051】

本発明の有機・無機複合ヒドロゲルの製造においては、容器の形状を変化させることで種々の形状をもったヒドロゲルを調製できる。例えば、繊維状、棒状、平板状、円柱状、らせん状、球状など任意の形状を有する有機・無機複合ヒドロゲルが調製可能である。また本発明における有機・無機複合ヒドロゲルには(A)、(B)、(C)以外の成分を目的に応じて含ませることが可能である。

#### 【0052】

本発明には、更に有機・無機複合ヒドロゲルから水分を除去して得られるゲル乾燥体が含まれる。水分を除去する方法は特に限定されないが、温度、気流、減圧等の条件を適宜、変化させて行える。またヒドロゲルからの水分の除去量も特に限定されず、完全に水分を除去したものから、必要に応じて水分を残存させたものまで任意に調製することができる。

#### 【0053】

有機・無機複合ヒドロゲルは乾燥途中又はゲル乾燥体としてから、粉碎、分級

、成形などを行うことができ、搬送、加工等に適した形態をとることができる。有機・無機複合ヒドロゲル乾燥体は、水、水溶液、湿気など水分と接触させることで再びヒドロゲルに可逆的に戻すことができる。かかる新規な有機・無機複合ヒドロゲルは、生活用品、医薬・医療、農業、土木、工業分野等の広い分野で有用である。

## 【0054】

## 【実施例】

次いで本発明を実施例により、より具体的に説明するが、もとより本発明は、以下に示す実施例にのみ限定されるものではない。

## 【0055】

## (実施例1)

粘土鉱物には、 $[Mg_{5.34}Li_{0.66}Si_8O_{20}(OH)_4]Na + 0.66$ の組成を有する水膨潤性合成ヘクトライト（商標ラポナイトXLG、日本シリカ株式会社製）を $100^{\circ}C$ で2時間真空乾燥して用いた。有機モノマーは、N-イソプロピルアクリルアミド（IPAA：興人株式会社製）をトルエンとヘキサンの混合溶媒（1/10重量比）を用いて再結晶し無色針状結晶に精製してから用いた。

## 【0056】

重合開始剤は、ペルオキソ二硫酸カリウム（PPS：関東化学株式会社製）を $PPS/水 = 0.384/20 (g/g)$ の割合で純水で希釈し、水溶液にして使用した。触媒は、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン（TMEDA：関東化学株式会社製）を $TMEDA/水 = 160 \mu l/20 g$ の割合で薄めて使用した。水はイオン交換水を蒸留した純水を用いた。水は全て高純度窒素を予め3時間以上バブリングさせ含有酸素を除去してから使用した。

## 【0057】

$20^{\circ}C$ の恒温室において、内部を窒素置換した内径25mm、長さ80mmの平底ガラス容器に、純水16.96gとテフロン製攪拌子を入れ、攪拌しながら0.662gのラポナイトXLGを気泡が入らないように注意しながら少量ずつ加え、無色透明の溶液を調製した。



## 【0058】

これにIPAA 2.0 gを加え5分間攪拌して無色透明溶液を得た。次いで、PPS水溶液1.06 gとTMEDA水溶液2.0 gを攪拌して加え、15秒ほど更に攪拌して無色透明溶液(D)を得た。(D)の一部(3 ml×3)を底の閉じた内径5.5 mm、長さ150 mmのガラス管容器3本に酸素にふれないようにして移した後、上部に密栓をし、20℃で15時間静置して重合を行った。

## 【0059】

残りの溶液(D)も平底ガラス容器内で20℃、15時間静置し、重合を行った。なお、これらの溶液調製から重合までの操作は全て酸素を遮断した窒素雰囲気下で行った。15時間後に平底ガラス容器内、及びガラス管容器内に弾力性、タフネスのある無色透明・均一な円柱状、及び棒状のゲルが生成しており、両容器から注意深く取り出した。

## 【0060】

また、ゲル中に粘土鉱物などによる不均一又は不透明な凝集は何ら観測されなかった。ゲルを100℃の真空乾燥機で重量一定になるまで乾燥させることにより、 $\{C / (A + B)\} \times 100 = 750$  重量%の水を含むヒドロゲルであることがわかった。取り出したヒドロゲルに以下の精製操作を3回繰り返して、精製ヒドロゲルを得た。

## 【0061】

精製は(2 Lの水に2日浸漬して取り出し、次いで70℃の水1 Lに2時間浸漬して取り出し)を繰り返した。精製ヒドロゲルを100℃、減圧下にて乾燥して水分を除いたゲル乾燥体を得た。ゲル乾燥体を20℃に水に浸漬することにより、乾燥前と同じ形状の弾性のあるヒドロゲルに戻ることが確認された。

## 【0062】

ゲル乾燥体のKBr法によるフーリエ変換赤外線吸収スペクトル(FT-IR)測定を行い(日本分光株式会社製フーリエ変換赤外分光光度計FT/IR-550を使用)、ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)に固有な赤外線吸収(例えば $1460\text{ cm}^{-1}$ 、 $1550\text{ cm}^{-1}$ 、 $1650\text{ cm}^{-1}$ 、 $2920\text{ cm}^{-1}$ 、 $2970\text{ cm}^{-1}$ )及びラポナイトXLGに固有な赤外線吸収(例えば $460\text{ cm}^{-1}$

、 $650\text{ cm}^{-1}$ 、 $1005\text{ cm}^{-1}$ ) が観測された。

【0063】

またゲル乾燥体の熱重量分析 (セイコー電子工業株式会社製TG-DTA 20: 空気流通下、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で $600^\circ\text{C}$ まで昇温) を行い、 $B/A=0.33$  (重量比) を得た。

【0064】

以上から、本実施例で得られたゲルは、仕込み組成に沿った成分比を有する、有機高分子 (ポリ (N-イソプロピルアクリルアミド)) と粘土鉱物と水からなるヒドロゲルであること、有機高分子の合成において架橋剤を添加していないにもかかわらず、無色、透明、均一なヒドロゲルとなること、ヒドロゲルから水分を除いて得られるゲル乾燥体 (固体) を水に浸漬することにより再びもとの形状のヒドロゲルに戻る等から、有機高分子と粘土鉱物が分子レベルで複合化した三次元網目が水中で形成されていると結論された。なお、粘土鉱物を共存させない以外は同様な条件で合成した有機高分子は高分子水溶液となりヒドロゲルとはならなかった。

【0065】

未精製の棒状の有機・無機複合ヒドロゲル (断面積= $0.237\text{ cm}^2$ ) をチャック部での滑りの無いようにして引っ張り試験装置 (株式会社島津製作所製、卓上型万能試験機AGS-H) に装着し、評点間距離= $20\text{ mm}$ 、引っ張り速度= $100\text{ mm}/\text{分}$ にて引っ張り試験を行った結果、破断荷重が $1.1\text{ N}$ 、破断伸びが $550\%$ 、引っ張り伸び $100\%$ での荷重が $0.9\text{ N}$ であった。

【0066】

長さ $10\text{ mm}$ に切り出した棒状の有機/無機複合ヒドロゲルを精製した後、 $20^\circ\text{C}$ から $50^\circ\text{C}$ の範囲の6点の温度の水に浸漬し、1日間静置して体積を測定し、温度による膨潤、収縮の変化を測定した。結果を、比較例4 (有機架橋ヒドロゲル) の結果と合わせて図1に示す。

【0067】

本実施例で得られた有機・無機複合ヒドロゲルは上記のようなタフネスを持つと共に臨界温度 ( $T_c$ ) を有し、 $T_c$ 以下の温度では膨潤し、 $T_c$ 以下の温度で

は収縮した。20℃と50℃での膨潤時と収縮時の体積比は24の高い値を示した。

#### 【0068】

平底ガラス容器から取り出した円柱状の有機・無機複合ヒドロゲルを精製した後、20℃～50℃の5点の温度での水に浸漬したものを厚み2mmで切り出し、日本電色工業株式会社製NDH-300Aを用いて光透過率測定を行った。結果を比較例4の結果と併せて図2に示す。本実施例で得られた有機・無機複合ヒドロゲルは $T_c$ を境にして明確な透明性の変化を示し、 $T_c$ 以下の温度で高い透明性を、 $T_c$ 以下の温度で不透明（白濁）となった。

#### 【0069】

（実施例2～4）

粘土鉱物（ラポナイトXLG）の量を0.132g（実施例2）、0.264g（実施例3）、1.322g（実施例4）に変えた以外は、実施例1と同様にして重合を行い、有機・無機複合ヒドロゲルを調製した。実施例2～4では、いずれも室温で無色透明な均一ヒドロゲルが得られた。

#### 【0070】

実施例1と同様にして測定したヒドロゲル評価結果を以下に示す。 $\{C/(A+B)\} \times 100$ は940重量%（実施例2）、880重量%（実施例3）、600重量%（実施例4）、また $B/A$ 比は0.065（実施例2）、0.135（実施例3）、0.66（実施例4）であった。

#### 【0071】

得られたヒドロゲルの温度を上昇させるといずれも35℃付近に臨界温度（ $T_c$ ）を有し、 $T_c$ 以下では無色透明で、 $T_c$ 以上では白濁不透明になり収縮した。20℃と50℃の水中での膨潤時と収縮時の体積比は31（実施例2）と13（実施例4）であった。また引っ張り試験測定の結果は、破断荷重が0.65N（実施例3）、7.0N（実施例4）、破断伸びが430%（実施例3）、650%（実施例4）、伸び100%での荷重が0.033N（実施例3）、0.40N（実施例4）であった。

#### 【0072】

## (実施例 5 ~ 7)

有機モノマーとして、実施例 5 では前記の IPAA を、実施例 6 では N,N-ジメチルアクリルアミド (DMAA : 和光純薬工業株式会社) を、実施例 7 では N,N-ジエチルアクリルアミド (DEAA : 和光純薬工業株式会社) を用いた。なお、DMAA 及び DEAA はシリカゲルカラム (メルク社製) を有機モノマー 100 ml に対して 80 ml の容積で用いて重合禁止剤を取り除いてから使用した。

## 【0073】

20℃の恒温室において、内部を窒素置換した内径 25 mm、長さ 80 mm の平底ガラス容器に、純水 18.96 g とテフロン製攪拌子を入れ、攪拌しながら 0.662 g のラポナイト XLG を気泡が入らないように注意しながら少量ずつ加え、無色透明の溶液を調製した。これに IPAA 2.0 g (実施例 5)、又は DMAA 2.0 g (実施例 6)、又は DEAA 2.0 g (実施例 7) を加え無色透明溶液になるまで攪拌した。

## 【0074】

次いで、PPS 水溶液 1.06 g を攪拌して加え、5 分間攪拌して無色透明溶液 (D') を得た。(D') 溶液から攪拌子を取り除き、密栓状態にして 20℃で静置し、系全体をゲル化 (容器を横にしても内容物が動かない状態) させた。以上の操作は全て酸素を遮断した窒素雰囲気下で行った。その後、N<sub>2</sub> 雰囲気を保ちながら 70℃の水槽中で 2 時間静置し、重合した。2 時間後、平底ガラス容器に生成した円柱状のゲルを容器から注意深く取り出した。

## 【0075】

実施例 5 と実施例 7 は弾力性、タフネスのある均一白濁ゲルが、実施例 6 では同じく弾力性、タフネスのある透明ゲルが得られた。白濁ゲル中に粘土鉱物などによる不均一又は不透明な凝集はいずれも観測されなかった。

## 【0076】

実施例 1 と同様にして測定した  $\{C / (A + B)\} \times 100$  はいずれも 75.0 重量%、 $B / A$  はいずれも 0.33 であり、有機高分子、粘土鉱物、水からなる均一な有機/無機複合ヒドロゲルであることがわかった。実施例 5 と実施例 7 の

白濁ヒドロゲルは温度を下げて透明に変化することにはなかった。また実施例 6 の透明ヒドロゲルは温度を 0 ～ 7 0 °C で変化させても白濁することなく、透明のままであった。

## 【 0 0 7 7 】

## (比較例 1)

粘土鉱物を添加しないこと以外は実施例 1 と同様にして、2 0 °C で 1 5 時間重合を行った。平底ガラス容器及びガラス管容器のいずれでも、ポリ (N - イソプロピルアクリルアミド) が水に溶解した無色透明溶液が得られたのみで、ゲルは生じなかった。また、溶液の温度を上昇させると約 3 2 °C 以上で白濁したポリマーゲルが水と分離した状態で得られ、次いで温度を 2 0 °C に下げると再び水溶液に戻った。

## 【 0 0 7 8 】

なお、得られた溶液中のポリマーの確認は 5 L の水に薄め、5 0 °C の水槽中に保持して、溶解物を白濁凝集させ、遠心分離 (2 0 °C、1 0, 0 0 0 r p m、6 0 分) にて分離し、更に、水、アセトン、ヘキサンを用いて再沈精製を行った後のサンプルの分析 (赤外線吸収スペクトル測定、核磁気共鳴スペクトル測定) により行った。

## 【 0 0 7 9 】

## (比較例 2)

N a O H を添加して p H 1 1 にした以外は比較例 1 と同様にして、重合を行った結果、比較例 1 と同様にポリ (N - イソプロピルアクリルアミド) の無色透明溶液が得られゲルは一切生じなかった。このことより、実施例 1 の粘土鉱物添加に伴う p H 増加の影響が無いことが確認された。

## 【 0 0 8 0 】

## (比較例 3 及び 4)

粘土鉱物を用いないで、I P A A モノマーを添加した後、有機架橋剤を I P A A の 1 モル % (比較例 3)、5 モル % (比較例 4) 添加して用いること以外は実施例 1 と同様にして、2 0 °C で 1 5 時間重合を行った。有機架橋剤としては、N , N' - メチレンビスアクリルアミド (B I S) (関東化学株式会社製) をその

まま使用した。比較例3では無色透明ゲルが、比較例4では白濁したゲルが得られた。実施例1と同様にして測定した結果、 $\{C/(A)\} \times 100$ は990重量% (比較例3) と935重量% (比較例4) であり、有機架橋ヒドロゲルであることが確認された。

#### 【0081】

比較例3では、 $T_c$ が33℃付近であり、 $T_c$ より低温側で透明、膨潤状態、 $T_c$ より高温側で白濁、収縮状態を示した。20℃と50℃での膨潤時と収縮時の体積比は約8であった。一方、比較例4では温度を変化させても全て白濁状態のままであった。約33℃を境に低温側で膨潤、高温側で収縮状態となったが、20℃と50℃での膨潤時と収縮時の体積比は約5であった。比較例4での温度変化による体積及び全透過率の変化の様子を図1及び図2に実施例1の結果と合わせて示す。

#### 【0082】

(比較例5及び6)

比較例1で得られたポリ(N-イソプロピルアクリルアミド) 1gを水10gに溶かした水溶液に、粘土鉱物(ラポナイトXLG) 0.331g (比較例5) 又は0.066g (比較例6) を攪拌しながら添加して、実施例1及び実施例2と同一組成の有機高分子と粘土鉱物と水からなる複合体を調製しようとしたが、いずれの場合も、均一なタフネスのあるヒドロゲルは得られなかった。

#### 【0083】

(比較例7)

DEAAモノマーを用いる以外は、比較例1と同様にして得られたポリ(N, N-ジエチルアクリルアミド) 0.15gを水14.85gに溶かした透明水溶液に、粘土鉱物(ラポナイトXLG) 0.2gを水9.8gに溶かした透明溶液を徐々に攪拌しながら添加し、混合物を調製した。XLG水溶液を0.88g ( $B/A=0.117$ ) まで添加した場合、XLG添加量に応じて溶液中に白色浮遊物が析出し、白濁溶液に変化していった。更に添加を続けて、例えば添加量=3.88g ( $B/A=0.517$ ) でも混合物は白濁溶液のままであった。

#### 【0084】

これらの白濁混合溶液は水中に白色凝集物が浮遊した不均一溶液であり、これを加熱すると約28℃を境にそれ以上の温度で更に白濁度が増すことが観測された。しかしいずれの場合も均一なヒドロゲルは得られなかった。更に粘土添加量を増したり、初期ポリマー溶液濃度を増したものをを用いた場合も、実施例で得られるような均一でタフネスのあるヒドロゲルは得られなかった。

【0085】

(比較例8)

XLG水溶液10gにポリ(N,N-ジエチルアクリルアミド)水溶液を徐々に添加すること以外は比較例7と同様にして、有機高分子と粘土鉱物と水を含む混合物を調製した。添加混合により白濁溶液となり、 $T_c$ 以上への加温で更に白濁度の増した不均一溶液となるだけで、いずれの場合も均一なタフネスのあるヒドロゲルは得られなかった。

【0086】

【発明の効果】

本発明は、水溶性有機高分子と水膨潤性粘土鉱物が分子レベルで複合化して三次元網目を形成する、有機高分子架橋剤を含まないで、優れた特性を有する有機・無機複合ヒドロゲル、その製造方法及びそのゲル乾燥体を提供する。本発明で得られる有機・無機複合ヒドロゲルには、強靱でタフネスのあるヒドロゲルや、透明又は均一白濁のヒドロゲルや、低温側で透明及び／又は体積膨潤状態、高温側で不透明及び／又は体積収縮状態に可逆的に変化する臨界温度( $T_c$ )を有するものが含まれ、該有機・無機複合ヒドロゲルのゲル乾燥体は、水に浸漬することにより可逆的にヒドロゲルに戻すことができるものである。

【図面の簡単な説明】

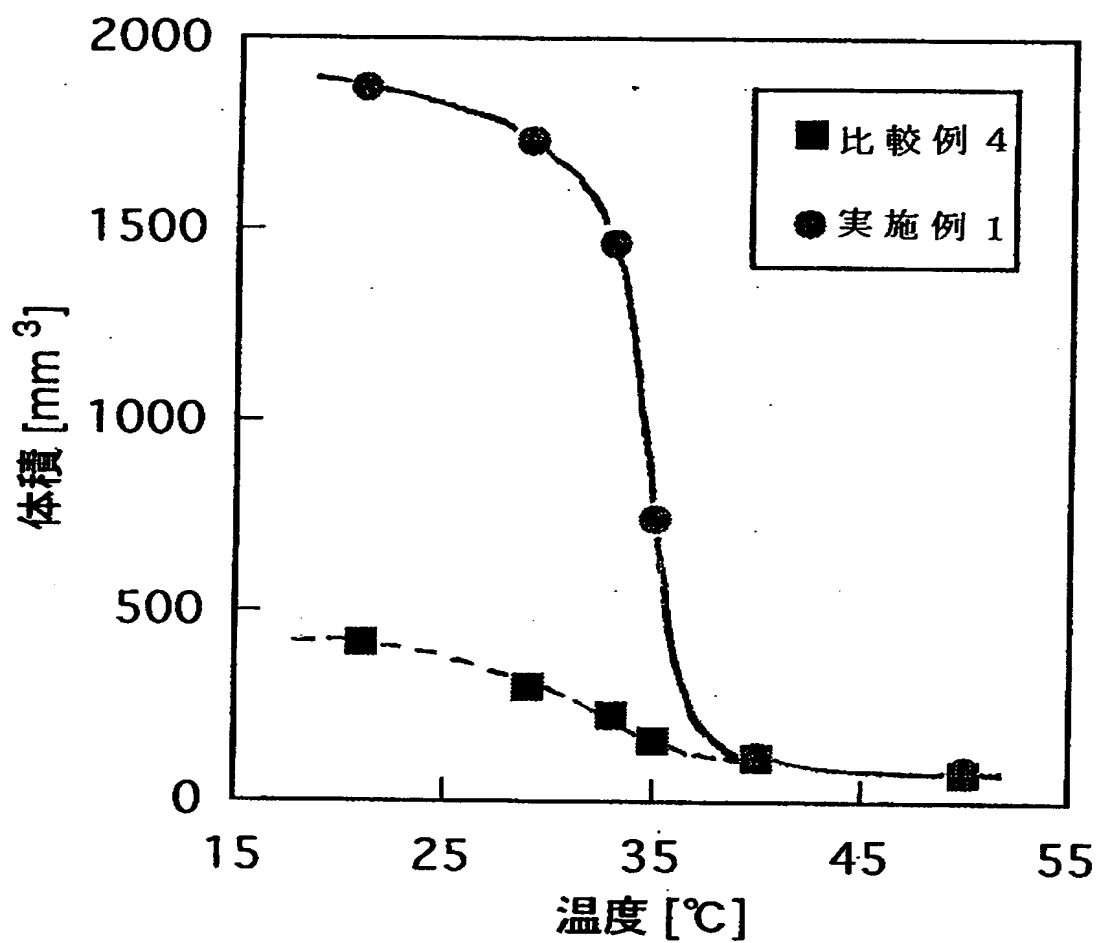
【図1】 実施例1で得られた有機・無機複合ヒドロゲル及び比較例4で得られた有機架橋ヒドロゲルの水中での温度による膨潤時と収縮時の体積変化を示す図である。縦軸はヒドロゲルの体積( $\text{mm}^3$ )を横軸は温度( $^{\circ}\text{C}$ )を示す。

【図2】 実施例1で得られた有機・無機複合ヒドロゲル及び比較例4で得られた有機架橋ヒドロゲルの温度による透明性の変化を示す図である。縦軸が全透過率(%)を横軸が温度( $^{\circ}\text{C}$ )を示す。

【書類名】

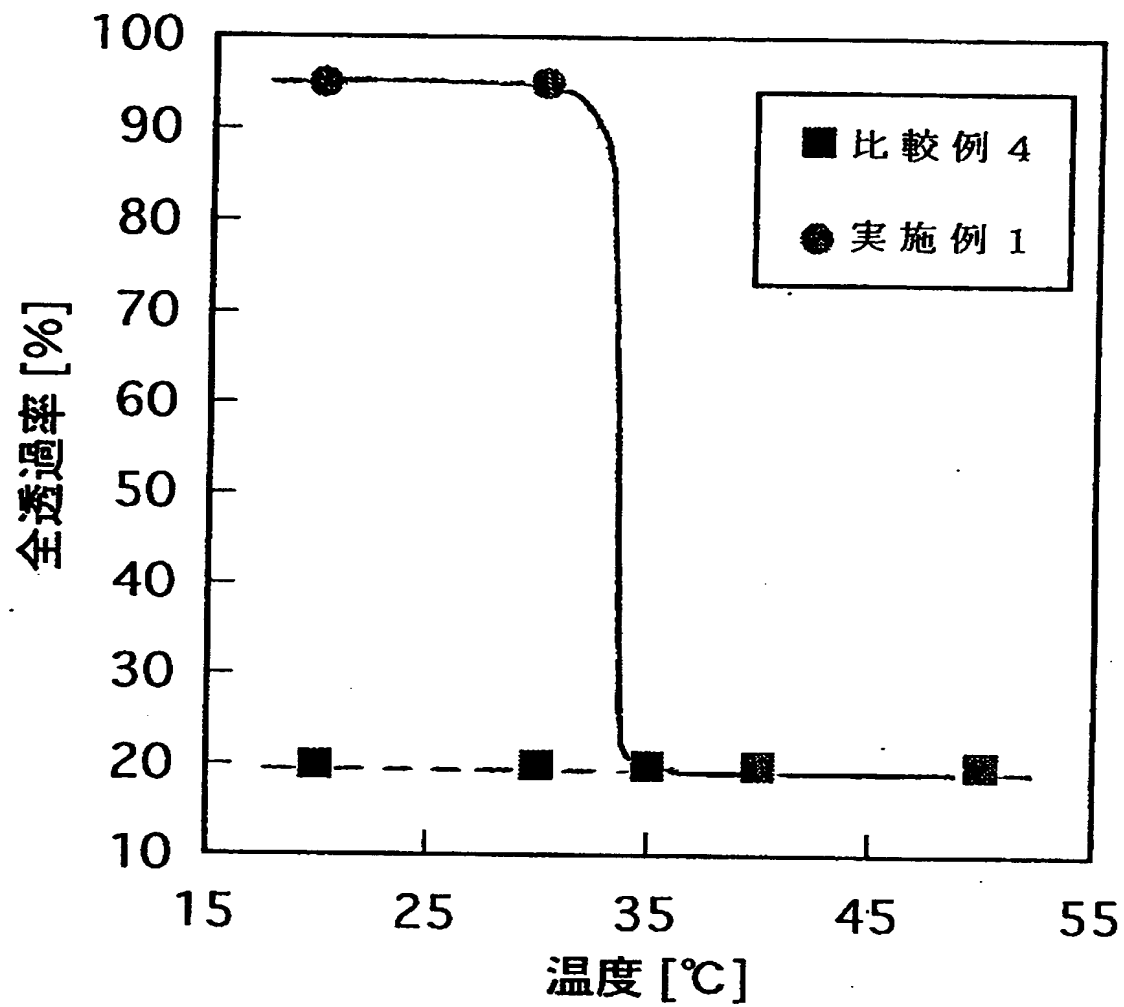
図面

【図1】





【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明が解決しようとする課題は、均一性、透明性、力学物性や膨潤・収縮特性等の優れた機能性を有する新規な有機・無機複合ヒドロゲル、その製造方法及び該ヒドロゲルから水分を除去して得られる有機・無機複合ヒドロゲル乾燥体を提供することにある。

【解決手段】 (A) 水溶性有機高分子と、(B) 水中に均一分散可能な水膨潤性粘土鉱物と、(C) 水との三成分を含み、(A) と (B) からなる三次元網目の中に (C) が包含されている有機・無機複合ヒドロゲル、その製造方法及び該ヒドロゲルから水分を除去して得られる有機・無機複合ヒドロゲル乾燥体。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-158276	
受付番号	50000660026	
書類名	特許願	
担当官	第六担当上席	0095
作成日	平成12年 5月30日	

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成12年 5月29日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000173751]

1. 変更年月日	1990年 8月24日
[変更理由]	新規登録
住 所	千葉県佐倉市坂戸631番地
氏 名	財団法人川村理化学研究所